

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01168

研究課題名（和文）超急冷法を用いた準安定超伝導の開拓と制御

研究課題名（英文）Exploration and control of metastable superconductivity with ultra rapid-cooling methods

研究代表者

賀川 史敬（Fumitaka, Kagawa）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・准教授

研究者番号：30598983

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：遷移金属ダイカルコゲナイドIrTe₂を対象にし、異なる強度、パルス幅の電気パルスを変交互に印加することで、ゼロ抵抗状態および有限抵抗状態を、可逆的かつ不揮発に変換することに成功した。このような電気パルス印加による超伝導発現の制御は、100年以上にもわたる超伝導研究の中で初めての例である。また、走査型ラマン顕微鏡を用いて、超伝導相と常伝導相が数μmスケールで空間的に共存している様子の可視化に成功した。可視化されたドメイン構造は特定の結晶軸に沿った形でドメイン壁を有しており、ドメイン形成に強い歪み場の影響があることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の目的は準安定超伝導の実現・制御を可能にする新しい手法を提示・実証することにあった。具体的には、圧力・元素置換・電界効果といった従来の手法を一切用いず、代わりに急冷という平衡熱力学の枠組みを逸脱した手法を用いることで、熱力学的には本来非超伝導体である物質に超伝導を実現させる。ただし、準安定相として、である。当初の目標が達成できたことで、超伝導制御に関して新しい手法を提示することができた。これにより、書き換え可能な超伝導回路といった機能性実現への道が拓かれたと考えている。

研究成果の概要（英文）：We have succeeded in reversible and nonvolatile conversion of zero-resistance and finite-resistance states in the transition metal dichalcogenide IrTe₂ by alternately applying electrical pulses of different intensities and pulse widths. This is the first time in more than 100 years of superconductivity research that such a control of superconductivity by applying electric pulses has been achieved. We also succeeded in visualizing the spatial coexistence of superconducting and normal-conducting phases on a few μm scale using a scanning Raman microscopy. The observed domain structure has domain walls along specific crystal axes, indicating the strong influence of a strain field on the domain formation.

研究分野：物性物理

キーワード：超伝導 不揮発相制御 急冷 遷移金属ダイカルコゲナイド

1. 研究開始当初の背景

高い転移温度を持つ超伝導物質の継続的探索は、物性科学において最重要ながらも極めて挑戦的な課題の1つであり、その不断の努力の過程で見出される多様な超伝導は、たとえ超伝導転移温度が過去のものより低くとも、新しい視点や学理を生み出し、物性科学の発展に著実に貢献し続けてきた。その一方で、新しい超伝導体を探索する際に用いる手法に関しては20世紀後半から変わっておらず、(i) 物理圧力や元素置換（化学圧力）によってバンド構造を変化させる、(ii) 電界効果や元素置換によってキャリア数を変化させる、のいずれかである（例外的だが、磁場印加によって超伝導相が発現する場合もある）。平衡熱力学の原則によれば、ある熱力学的环境下におかれた多体系は最も自由エネルギーが低い状態を採り、そして自由エネルギーを変化させ得る代表的な外場は、圧力（または異方的応力）、磁場、電場、化学ポテンシャルに限られている。したがって熱力学的に安定な超伝導を念頭におく限り、その探索手法は、確かに上記の外場を用いた自由エネルギー制御以外は原理的に考えにくい。では、話を平衡熱力学に限定しなければどうであろうか？

超伝導以外の相探索・相制御の例を俯瞰すると、実はその手法は必ずしも自由エネルギー制御に限っていないことに気付く。たとえば、日本刀などに古来より使われているマルテンサイト（鉄-炭素合金の一形態）は、実は平衡熱力学の原則に従っていない準安定状態である。したがってマルテンサイトを得る際には、所定の高温状態から急冷するという、準静的な過程を逸脱したアプローチが用いられている。他にも、ガラスや常温常圧下における天然ダイヤモンドなども準安定固体の例であり、その導出過程では、やはり急冷が鍵となっている。これらの類推から、超伝導に関しても同様に、自由エネルギー制御とは概念的に異なる手法を用いることで準安定超伝導の探索という新しい道が拓けると考え、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は準安定超伝導の実現・制御を可能にする新しい手法を提示・実証することである。具体的には、圧力・元素置換・電界効果といった従来の手法を一切用いず、代わりに急冷という準静的な過程を逸脱した手法を用いることで、熱力学的には本来非超伝導体である物質に超伝導を実現させる。ただし、準安定相として、である。本研究が目指す非熱力学のアプローチによる超伝導探索の概念図を、従来の熱力学のアプローチによるものと比較しつつ図1に示した。超伝導を発現させるために競合秩序相の形成を妨げる必要がある点は、両者に共通である。ただし、従来アプローチでは示強変数の制御によって秩序相への1次相転移を熱力学的に妨げ、相図上において経路Aから経路Bへ移動することで、熱力学的最安定な超伝導を実現させているのに対し、本研究のアプローチでは、相図上での位置はあくまでも同一のまま、急冷によって経路Aを非準静的に駆け下りることで相転移を動的に妨げ（経路A'）、低温で準安定な超伝導の発現を狙う点が異なっている。

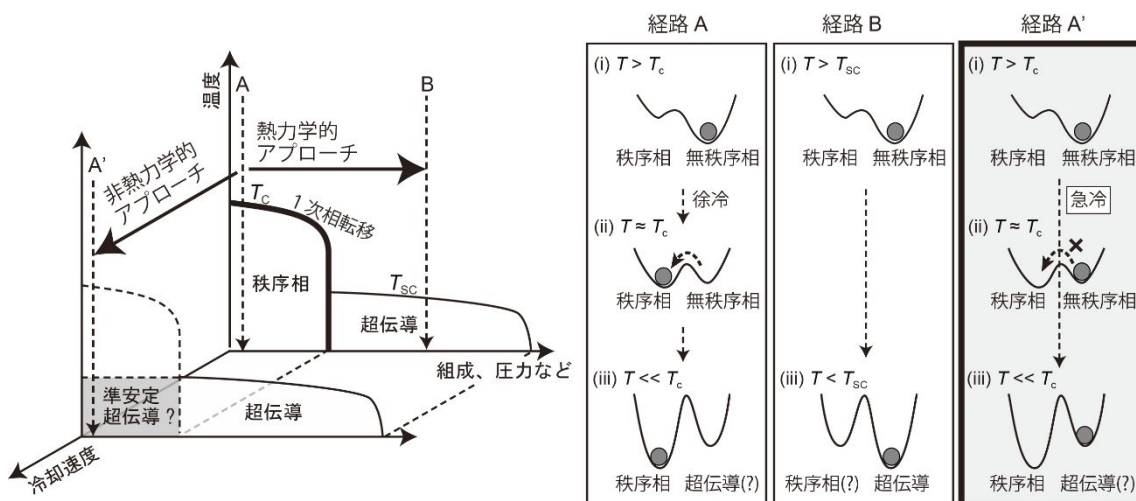


図1：(左図) 本研究で取り組む非熱力学のアプローチによる超伝導探索と、従来の熱力学のアプローチによる超伝導探索との比較。(右図) 経路 A, B, A' における自由エネルギーバランスの温度依存性、及び物質が辿る履歴の模式図。

3. 研究の方法

図1に示した熱平衡相図のように、常圧下の母物質において、1次相転移を経て電荷秩序などの何かしらの秩序相を基底状態として採り、かつ、超伝導相が秩序相に隣接していることが確立している物質を選ぶ必要がある。1次相転移系に注目する理由は、申請者らの過去の研究で明らかになったように、十分に速い急冷下では冷却中に系が1次相転移を完了することができず、その結果、準安定相に捉われた状態が低温で実現しやすいためである。さらに、超伝導相が秩序相に隣接している系を選ぶことで、本来の基底状態である秩序相の形成が急冷によって妨げられた際に、低温相の次候補として準安定超伝導が発現することが期待できる(図1中、自由エネルギーの模式図、経路A'参照)。このような物質として遷移金属ダイカルコゲナイド IrTe_2 に着目した。

系を平衡熱力学の枠組みから逸脱させる手法として、電流パルスを利用した超急冷を用いる。電流パルスを試料に印加することで、試料のみが急速に加熱され、パルス終了後には、熱浴と試料の間の急激な温度勾配のため、急速な熱拡散が起こる。冷凍機を使った際の冷却速度は通常 10^{-2} – 10^{-1} K/s 程度であるのに対し、この手法を用いた際には(熱伝導率や試料サイズ、パルス幅にも依るが) 10^3 – 10^8 K/s の冷却速度が多く系の達成されることが、申請者らのこれまでの研究によって明らかになっている。

研究期間後半では、 IrTe_2 における電荷秩序相(最安定相)と超伝導相(準安定相)との実空間における共存状態の可視化を行った。具体的には、低温装置内に対物レンズを組み込んだ走査型ラマン顕微鏡を用いて、 ~ 300 nm の空間分解能を以って、ラマン分光測定を空間の各点で行った。共存状態では、得られるラマンスペクトルがドメインによって異なり、この情報を元に異なる電子相の共存状態の様子が構築された。

4. 研究成果

(1) 超伝導の不揮発相制御

基底状態で何かしらの秩序相(電荷秩序や磁気秩序)が超伝導と競合している状況の一例として、図2(a)のような熱平衡相図の場合を考える。常圧下の母物質においては低温で秩序相が安定

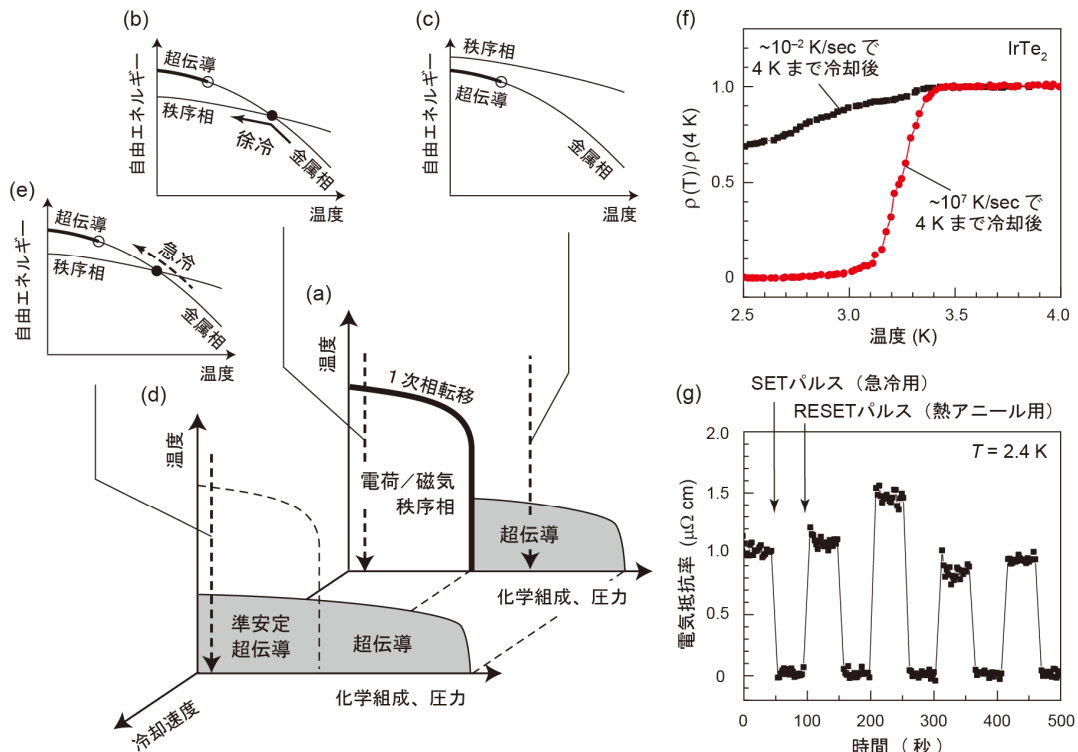


図2：自由エネルギーの階層構造と“隠れた”超伝導相への転移。(a, d) 化学置換または圧力下で超伝導を示す強相関電子系の熱平衡相図(a)と、急冷下において期待される状態図(d)。(b, c, e) 相図上の代表的なパラメータにおける自由エネルギーの温度依存性の模式図。○は一次相転移点、●は二次相転移点を表す。(f) IrTe_2 における、徐冷時と急冷時の電気抵抗温度依存性の比較。(g) IrTe_2 における、電気パルスを用いた超伝導(ゼロ抵抗)と競合秩序相(有限の抵抗)との間の不揮発相制御。その相変換はSETまたはRESETパルスを試料に印加することで引き起こされる。

であるのに対し、圧力、または化学組成を変えることで、金属相の方が安定になり、低温で超伝導を発現する。したがって、常圧下の母物質、及び高圧下（または元素置換後）における自由エネルギーの階層構造として、それぞれ図 2(b),(c)を思い描くことができる。それならば、常圧下の母物質においても急冷によって秩序相への一次相転移を動的に回避してやれば、金属相が低温まで過冷却状態として保持され、最終的には超伝導を示すことが期待される[図 2(d),(e)]。

我々は本研究課題を通じて、このような振る舞いを IrTe₂ において見出すことに成功した。この物質は、本成果報告書の執筆時点では、熱力学的に安定な超伝導相を発現するには、元素置換や元素ドーピングが必要であることが知られている。したがって、IrTe₂ という化学組成に限って言えば超伝導は“隠れた相”である。図 2(f)に 4 K まで徐冷($\sim 10^{-2}$ K/sec)または急冷($\sim 10^7$ K/sec)した後の、4 K 以下の電気抵抗の温度依存性を示した。IrTe₂ の常圧下の基底状態は秩序相であり超伝導ではないことを反映して、徐冷下では明確な超伝導転移を示さない(わずかな超伝導相の混入に由来すると思われる抵抗の減少は見てとれるが、これについての議論は原著論文にゆずる)。これに対し、急冷した場合は 3.3–3.4 K 付近で超伝導転移が現れる。すなわち急冷によって秩序相の形成が動的に妨げられた結果、基底状態の次候補であった超伝導が発現したと解釈される。これは期待される自由エネルギーの階層構造[図 2(e)]とも一致する。

このように急冷によって誘起された準安定相は一般に、適当な温度に保持することで際安定相に緩和することが知られている。この準安定相に広く見られる性質を用いることで、ゼロ抵抗を示す準安定な超伝導相を、電気パルスによって有限の抵抗を示す熱力学的安定な秩序状態と相互かつ不揮発に変換することができる[図 2(g)]。この際、“SET パルス”はこれまで述べてきたような試料を転移温度以上の高温から急冷する目的で印加する電気パルスであり、他方の“RESET パルス”は試料を転移温度以下の適当な温度で保持し、準安定相から安定相への緩和(熱アニール)を促す目的で印加するパルスである。したがって、SET パルス(ここでは 165 mA, 0.5 s)に比べ RESET パルス(94 mA, 2.0 s)は強度が弱く、またパルス幅が長いものを用いている。図 2(g)では、このような急冷と熱アニールをパルス印加によって交互に繰り返すことで、ゼロ抵抗/有限抵抗の状態の可逆かつ不揮発変換を行っている。このように環境を定常的に変えることなく超伝導を不揮発に ON/OFF できるのは、相転移ダイナミクスを利用した相制御法の大きな特徴である。

冷却速度が超伝導相発現の制御因子となっていることをより明らかにするため、パルス形状を制御することで、最低温付近における電子輸送特性が冷却速度にどのように依存するかを系統的に調べた(図 3)。電気パルスによる急加熱後に生じる急冷を利用し、4 K まで冷却したのち、最低温度の 2 K までの電子輸送特性をカラープロットした。4 K までの冷却の際に用いる冷却速度が増大すると、より低温でゼロ抵抗に達する際の温度が上昇し、冷却速度と共に超伝導相の体積分率が增大していることが示唆される。これにより、冷却速度が確かに超伝導発現の制御因子として作用していることが明らかになった。

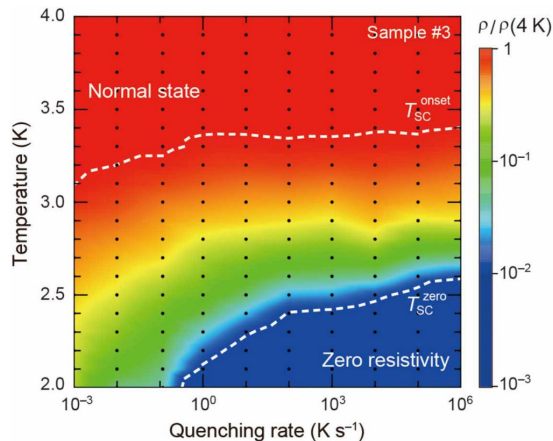


図 3：低温における電気抵抗率の冷却速度依存性。4 K までの冷却の際に用いる冷却速度が増大すると、より低温でゼロ抵抗に達する際の温度が上昇し、冷却速度と共に超伝導相の体積分率が增大していることが示唆される。

本成果は査読付きの国際誌に発表した。H. Oike, M. Kamitani, Y. Tokura, and F. Kagawa, "Kinetic approach to superconductivity hidden behind a competing order", *Sci. Adv.* **4**, eaau3489 (2018).

(2) 超伝導の不揮発相制御

上述の遷移金属ダイカルコゲナイド IrTe₂ 微小結晶において、走査型ラマン顕微鏡を用いて、試料サイズに依存した、一次相転移ダイナミクスの確率的な振舞いの実空間観測を行った。

試料#1(体積: 160 μm³)を 300 K から冷却すると、270 K で試料中に電荷秩序相のドメインが形成された。同じ測定を 3 回繰り返したところ、電荷秩序ドメインが形成され始める場所はほぼ一致し、核生成が起こる確率が高い場所と低い場所が試料中で分布していることが分かった。この結果は、さらに小さい試料サイズにおいては、核生成確率が高い場所が試料中に含まれないような試料に、より高い頻度で遭遇しうることを示唆しており、実際に試料#2

(体積: $22 \mu\text{m}^3$) では 270 K で 100 時間以上相転移の開始が確認されなかった。これは試料 #2 には、核生成確率が高い場所が含まれていなかったことを示唆している。

次に、試料#1 において 270 K で相転移が進行する様子を調べたところ、電荷秩序ドメイン (図 4 中、赤領域) が徐々に広がっていく時間帯と、急激に広がる時間帯があることが分かった (図 4 a,c)。同様の条件下での繰り返し測定において見られた電荷秩序ドメインの時間発展は、測定毎に異なっており (図 4 a,b) 核成長に確率的な現象が寄与していることが示された。以上のように、微小試料の一次相転移ダイナミクスは、統計的な期待値とは異なり確率的な振舞いを示すことが明らかとなった。

次に、このような一次相転移ダイナミクスに付随する確率的な振舞いが、最低温における電子状態にどのような影響を与えるかを調べた。図 5 に試料#1, #2 を 2 K まで冷やした際の、それぞれにおける電荷秩序ドメイン (常伝導相: 赤) と電荷無秩序ドメイン (超伝導相: 青) の共存状態を可視化した結果を示す。試料体積が比較的大きい試料#1 においては、試料中に核生成確率の高い場所が含まれている可能性が高く、したがって試料中のどこかで相転移が始まり、それが広がって相転移が進行する確率が高い。結果として、試料#1 においては 3 回の冷却過程に対して、再現性よく、全試料領域が電荷秩序ドメイン (赤) に転移を完了している様子が見てとれた (図 5 b)。これに対し、試料体積が比較的小さい試料#2 では、上記の確率は相対的に低くなり、結果として試料#2 においては 3 回の冷却過程に対して、毎回、試料中の一部で相転移が起こっていない、電荷無秩序ドメインである超伝導相 (青) が観測され、その共存パターンは相転移の完了度合は冷却毎に異なった (図 5 c)。以上のことから、1 次相転移の際の確率的挙動が微小結晶の徐冷下における超伝導の発現に関連することが明らかになった。また、可視化されたドメイン構造は特定の結晶軸に沿った形でドメイン壁を有しており、ドメイン形成が歪み場の影響を強く受けていることが分かった。このことは、超伝導相の任意書き込みに向けては、構造相転移に伴う歪み場の影響の小さいものを選択する必要があることを意味している。上記の成果は、査読付きの国際誌に投稿し、現在査読中である。

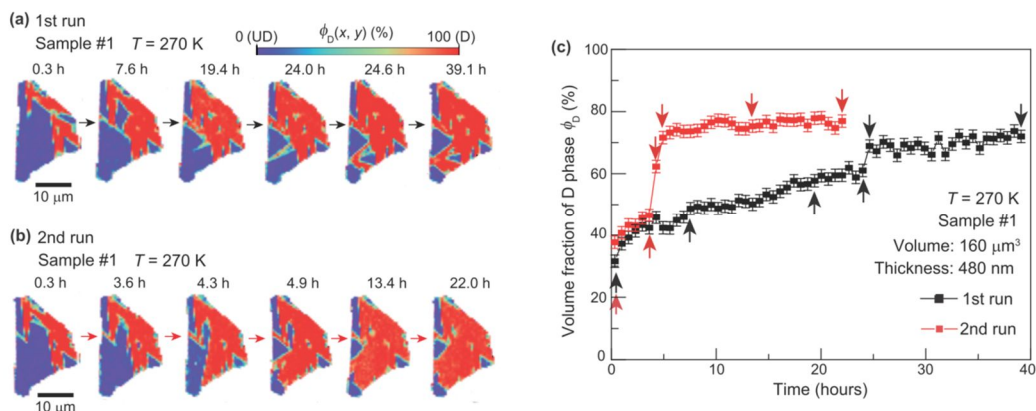


図 4 : 試料#1 における相転移の時間発展。(a,b) 2 回の冷却過程における、相転移の等温下時間発展。試料は 300 K (相転移温度以上) から 270 K に冷却した後、測定を開始した。(c) 各冷却過程における、低温相の体積分率の時間発展。図中の矢印は(a), (b)において像を提示しているものと対応している。

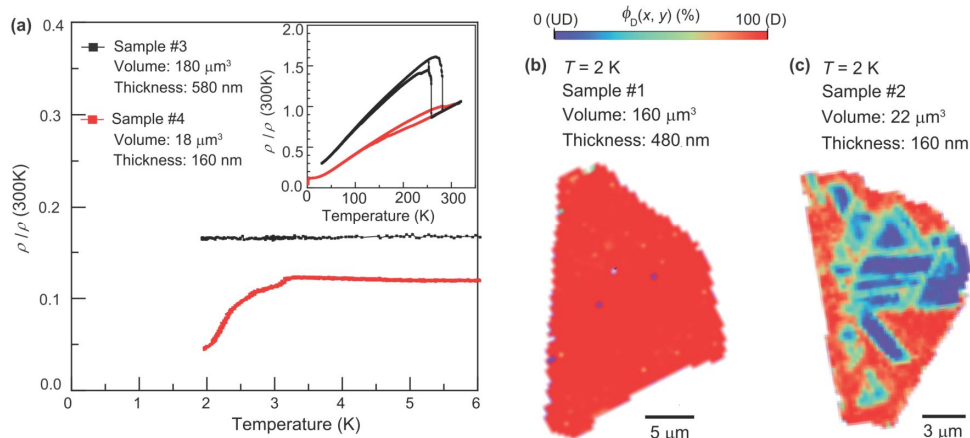


図 5 : 走査型ラマン顕微鏡を用いた、超伝導相と常伝導相の共存状態の可視化。(a) 異なる試料サイズにおける、電気抵抗の温度依存性。(b, c) 2 K における超伝導相と常伝導相の共存状態の可視化 : (b) 試料#1, (c) 試料#2。図中赤は常伝導相 (三斜晶)、図中青は超伝導相 (単斜晶) のラマンスペクトルが得られたことを示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 H. Oike, M. Kamitani, Y. Tokura, and F. Kagawa	4. 巻 4
2. 論文標題 Kinetic approach to superconductivity hidden behind a competing order	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eaa03489/1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/sciadv.aau3489	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 6件／うち国際学会 5件）

1. 発表者名 F. Kagawa
2. 発表標題 Kinetic approach to superconductivity hidden behind a competing order
3. 学会等名 International Workshop on Strange Metals and Bad Metals（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 F. Kagawa
2. 発表標題 Charge glass transition in a geometrically frustrated strongly correlated electron system
3. 学会等名 2019 International Workshop on Glass Physics in Beijing（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 F. Kagawa
2. 発表標題 A hidden role of the smallness of the material in flexible devices
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 F. Kagawa
2. 発表標題 Two kinetic approaches to metastable electronic states: rapid cooling and sample miniaturization
3. 学会等名 The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 賀川 史敬
2. 発表標題 急冷非平衡状態を利用した準安定相創出と制御 磁気スキルミオンや超伝導を例に
3. 学会等名 第10回トポロジー連携研究会「非平衡系・非エルミート系の新奇量子現象」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Fumitaka Kagawa
2. 発表標題 Pulse-driven nonvolatile phase change of electronic/magnetic/superconducting states
3. 学会等名 日本化学会(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武田和大, 大池広志, 上谷学, 十倉好紀, 賀川史敬
2. 発表標題 IrTe ₂ 微小結晶における確率的相転移ダイナミクスの実空間観測
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西澤葉, 大池広志, 賀川史敬
2. 発表標題 フェーズフィールド法を用いた1次相転移ダイナミクスの体積・冷却速度依存性の研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 賀川史敬, 十倉好紀	4. 発行年 2020年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 196
3. 書名 有機・無機材料の相転移ダイナミクス(第11章を執筆)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>2018/10/6 プレスリリース 超伝導不揮発メモリの実現 - 書き換え可能な超伝導量子コンピュータへの応用に期待 - https://www.riken.jp/press/2018/20181006_1/index.html</p>

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------